

27. 8. 2004

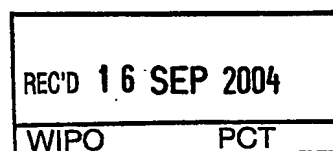
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月29日

出願番号
Application Number: 特願2003-306711
[ST. 10/C]: [JP2003-306711]



出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

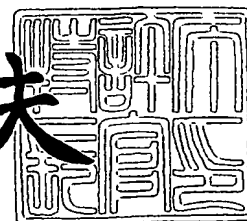
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2004年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4739
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09K 11/06
H01L 51/30

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 小山 珠美

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 五十嵐 威史

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 近藤 邦夫

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 田口 勇

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 門田 隆二

【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代表者】 大橋 光夫

【代理人】
【識別番号】 100081086
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 大家 邦久
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】
【識別番号】 100117732
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 小澤 信彦
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

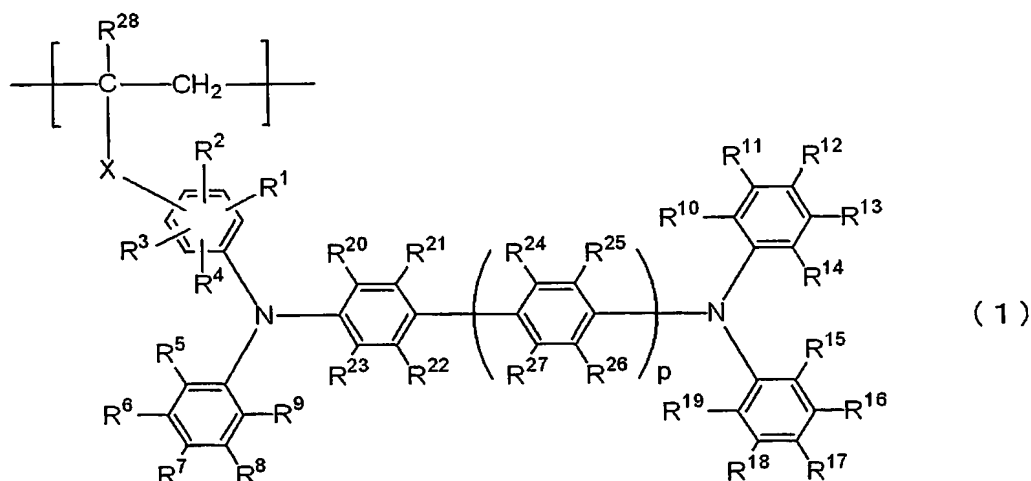
【包括委任状番号】 0213106

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1):

【化 1】

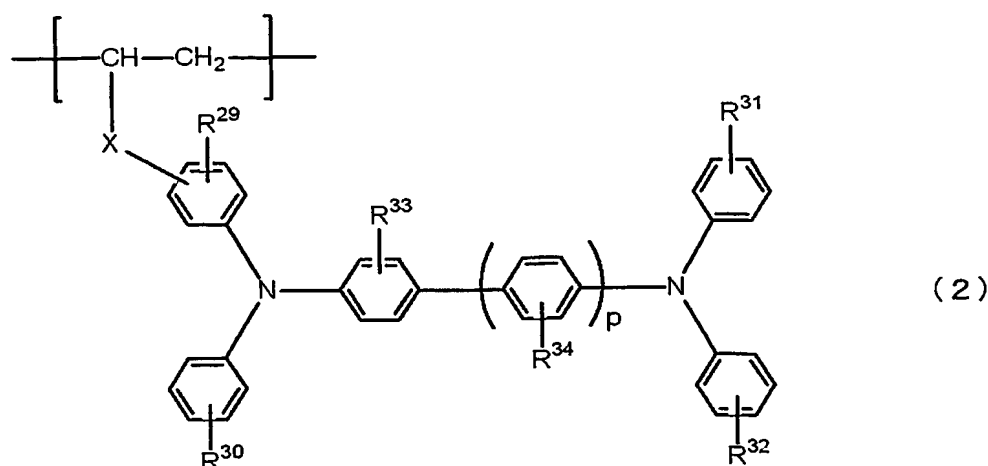


(式中、 $R^1 \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。また、 $R^1 \sim R^{19}$ のうち、同一のフェニル基の隣接する炭素原子にそれぞれ結合している基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 R^{28} は、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。 X は、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、 R は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、 R は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。)を表す。 p は0または1である。)で示されるモノマー単位と発光性モノマー単位を含むことを特徴とする発光性高分子化合物。

【請求項 2】

式 (2):

【化 2】



(式中、 $R^{29} \sim R^{34}$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 X は、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、 R は水素原子、炭素数1～4のアルキル

基、フェニル基を表す。)、 $-CO-$ 、または炭素数 1～20 の 2 価の有機基（但し、有機基は酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ （但し、R は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基を表す。）および $-CO-$ からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。）を表す。p は 0 または 1 である。）で示されるモノマー単位と燐光発光性モノマー単位を含む請求項 1 に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項 3】

さらに電子輸送性モノマー単位を含む請求項 1 または 2 に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項 4】

前記燐光発光性モノマー単位が重合性基と燐光発光部位を含み、燐光発光部位が燐光発光性高分子の側鎖に含まれる請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項 5】

前記燐光発光性モノマー単位が遷移金属錯体を含む請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項 6】

陽極と陰極に挟まれた一または複数の高分子層を含む有機発光素子において、前記高分子層の少なくとも一層が請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性高分子化合物を含む有機発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】燐光発光性高分子化合物およびこれを用いた有機発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光発光性高分子化合物及び平面表示パネルやこれに用いられるバックライト用の有機発光素子（OLED）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、1987年にコダック社のC. W. Tangらにより高輝度の発光が示されて（非特許文献1：Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機EL（エレクトロルミネッセント）素子の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化が必要である。しかし、現在の発光材料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、電気的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が1：3であることから、有機ELにおける発光の内部量子効率は25%（外部取り出し効率を20%とすると外部量子効率5%に相当する）が上限とされてきた。

【0003】

これに対し、M. A. Baldoらは室温で励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体等を用いることにより外部量子効率7.5%（外部取り出し効率を20%と仮定すると内部量子効率は37.5%に相当する）を得、従来上限値とされてきた外部量子効率5%という値を上回ることが可能なことを示した。更に、ホスト材料や素子構成を工夫することにより20%近い高効率も達成されており（非特許文献2：Appl. Phys. Lett., 90巻, 5048頁, 2001年）、超高効率化の方法として注目されている。これは、具体的には、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル（CBP）等をホスト材料に用いるものである（特許文献1：WO01/45512）。

【0004】

しかし、この燐光発光性のイリジウム錯体は低分子化合物であり、真空蒸着法により成膜される。この真空蒸着法は現在低分子系の発光材料に対して広く用いられている成膜方法ではあるが、真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜すること、及び高精細のパターンを形成することが困難になる点などの問題点を有しており、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。

【0005】

これに対し、大面積化、量産化に適した素子作製方法としては、高分子系発光材料をスピコート法、インクジェット法、印刷法などにより成膜する方法が開発されている。これらの方法は蛍光発光性高分子材料では広く行われている方法であるが、燐光発光性高分子材料についても開発が行われており、側鎖に燐光発光部位とキャリア輸送部位を有する燐光発光性高分子材料を用い、5%を越える外部量子効率が得られることが報告されている（非特許文献3：Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL2002), p.283-286, 2002）。なお、この文献においてホール輸送部位にはビニルカルバゾール構造が用いられている。

【0006】

しかし、上記の燐光発光性高分子材料は、未だに、外部量子効率は蛍光発光の限界である5%を僅かに越えた6%程度に留まっており、本来燐光発光に期待される高い外部量子効率は得られていない。

【0007】

【特許文献1】WO01/45512

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】Appl.Phys.Lett., 90巻, 5048頁, 2001年

【非特許文献3】Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL2002), p.283-286, 2002

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

現在までに、大面積化、量産化に適した高効率発光の燐光発光性高分子材料が開発されているが、十分な高発光効率で低電圧駆動が可能な燐光発光材料およびこれを用いた有機発光素子は未だ得られていない。そこで、本発明は、低電圧で高発光効率を得られ、大面積化および量産化に適した燐光発光性高分子材料およびこれを用いた有機発光素子を提供することを課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

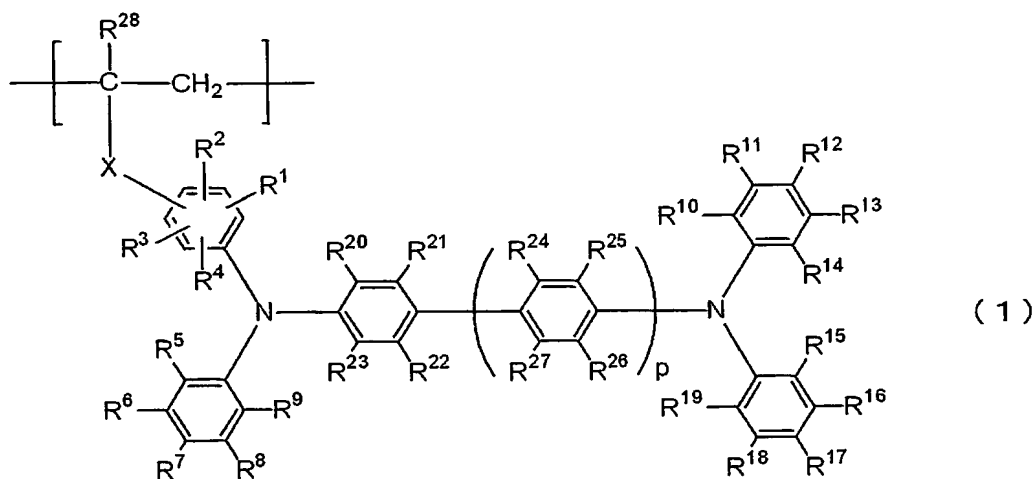
本発明者らは、これまで燐光発光性高分子材料に用いられているホール輸送部位がビニルカルバゾール構造であるため、駆動電圧が高く、電力効率が低いと考え、種々検討した結果、ホール輸送部位としてトリフェニルアミン構造を用いることにより、駆動電圧が低下し、外部量子効率が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、以下の有機発光素子に関する。

[1] 式(1)で示されるモノマー単位:

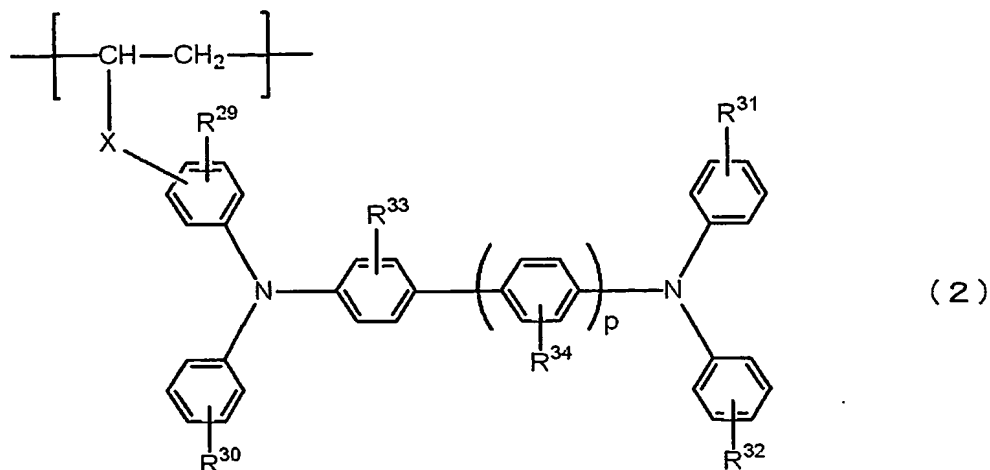
【化3】



(式中、 $R^1 \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。また、 $R^1 \sim R^{19}$ のうち、同一のフェニル基の隣接する炭素原子にそれぞれ結合している基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 R^{28} は、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。)を表す。pは0または1である。)と燐光発光性モノマー単位を含むことを特徴とする燐光発光性高分子化合物。

[2] 式(2)で示されるモノマー単位:

【化 4】



(式中、 $R^{29} \sim R^{34}$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。Xは、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。)を表す。pは0または1である。)と燐光発光性モノマー単位を含む前記1に記載の燐光発光性高分子化合物。

〔3〕さらに電子輸送性モノマー単位を含む請求項〔1〕または〔2〕に記載の燐光発光性高分子化合物。

〔4〕前記燐光発光性モノマー単位が重合性基と燐光発光部位を含み、燐光発光部位が燐光発光性高分子の側鎖に含まれる前記〔1〕乃至〔3〕のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物。

〔5〕前記燐光発光性モノマー単位が遷移金属錯体を含む前記〔1〕乃至〔4〕のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物。

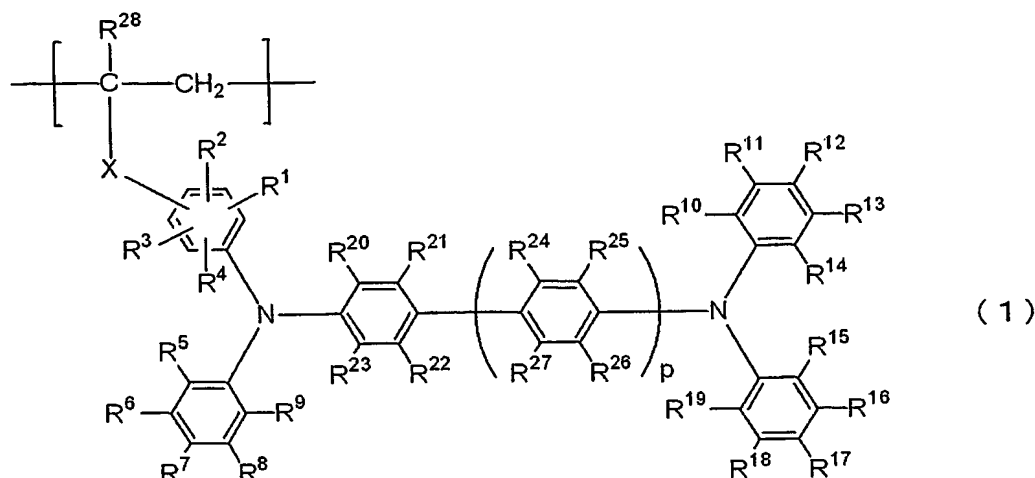
〔6〕陽極と陰極に挟まれた一または複数の高分子層を含む有機発光素子において、前記高分子層の少なくとも一層が前記〔1〕乃至〔5〕のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物を含む有機発光素子。

【0011】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して具体的に説明する。

本発明により、式(1)で示されるモノマー単位と、燐光発光性モノマー単位を含む燐光発光性高分子化合物が提供される。

【化5】



〔式中、 $R^1 \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。また、 $R^1 \sim R^{19}$ のうち、同一のフェニル基の隣接する炭素原子にそれぞれ結合している基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 R^{28} は、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。 X は、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、 R は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、 R は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。)を表す。 p は0または1である。〕

【0012】

本発明の燐光発光性高分子化合物は、式(1)で示されるモノマー単位と燐光発光性モノマー単位を含む共重合体である。式(1)で示されるモノマー単位はトリフェニルアミン構造の部分、炭素—炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基 X とから構成される。トリフェニルアミン構造はホール移動度が高いため、低電圧駆動が可能となり、高い外部量子効率を得ることが可能となる。

【0013】

式(1)における $R^1 \sim R^{27}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を挙げることができる。 $R^1 \sim R^{27}$ に用いられるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を挙げることができる。 $R^1 \sim R^{27}$ に用いられる炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができる。 $R^1 \sim R^{27}$ に用いられる炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、およびターシャルブトキシ基等を挙げることができる。また、 $R^1 \sim R^{19}$ のうち、同一のフェニル基の隣接する炭素原子にそれぞれ結合している基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。

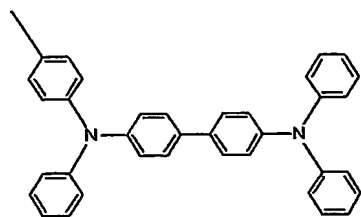
p は0または1である。

【0014】

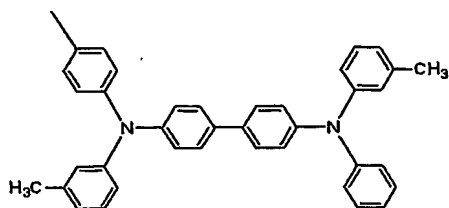
式(1)におけるトリフェニルアミン構造は、好ましい具体例としては、式(T-1)から(T-11)に示すような構造を挙げることができる。

【0015】

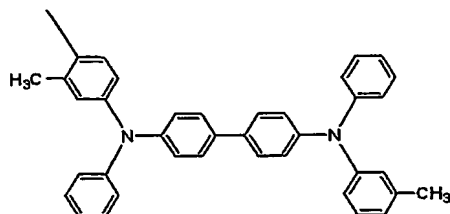
【化6】



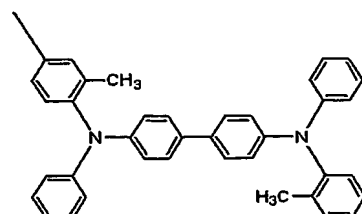
(T-1)



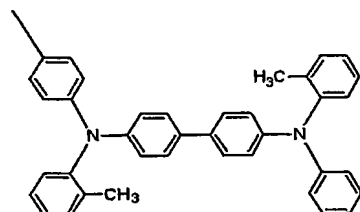
(T-2)



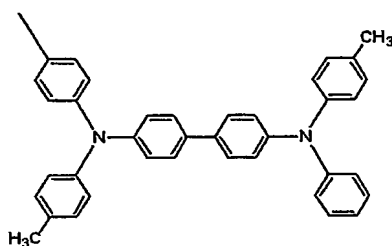
(T-3)



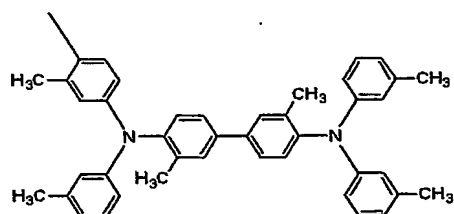
(T-4)



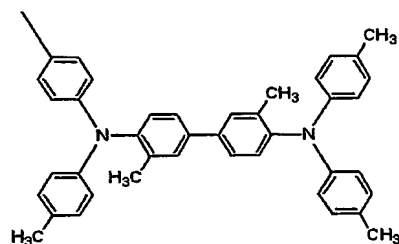
(T-5)



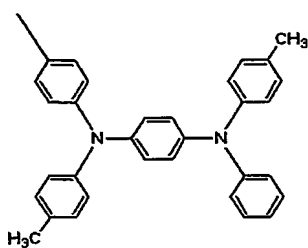
(T-6)



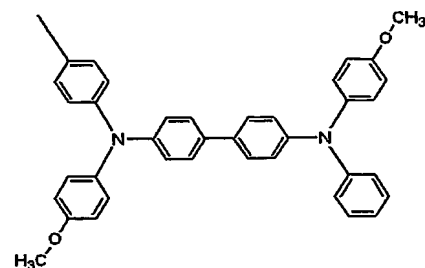
(T-7)



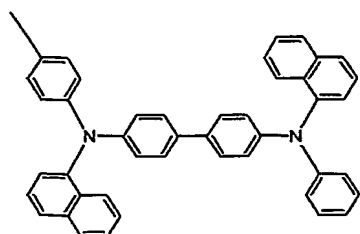
(T-8)



(T-9)



(T-10)



(T-11)

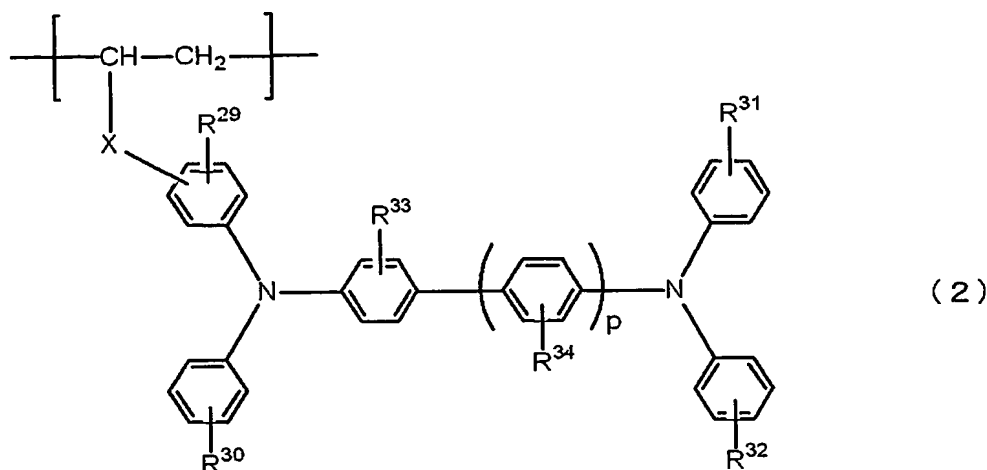
【0016】

式(1)における R^{28} としては水素原子、または炭素数1~6のアルキル基を挙げることができる。 R^{28} に用いられる炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができる。

【0017】

特に好ましい式(1)のモノマー単位は式(2)：

【化7】



〔式中、 $R^1 \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。また、 $R^1 \sim R^{19}$ のうち、同一のフェニル基の隣接する炭素原子にそれぞれ結合している基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 R^{28} は、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。〕を表す。pは0または1である。〕で表わされる構造である。

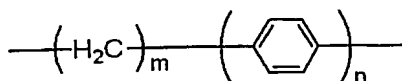
【0018】

式(1)または(2)における連結基Xとしては、単結合、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—、または炭素数1～20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。))および—CO—からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。〕を挙げることができる。酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、—SO—、—SO₂—、—NR—(但し、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を表す。)、—CO—は、これらのうちの1個または複数が単独で、または他の基と組合わせて含まれていてもよい。連結基Xの例としては、式(S-1)から(S-15)に示す構造のものを挙げることができる。

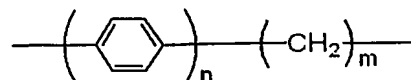
【0019】

【化 8】

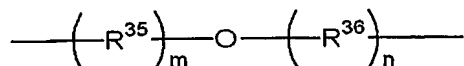
(S-1)



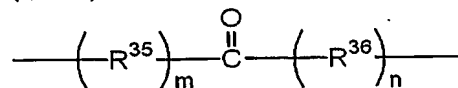
(S-2)



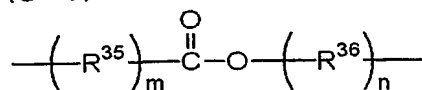
(S-3)



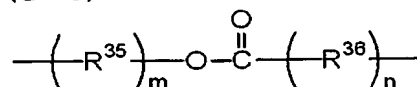
(S-4)



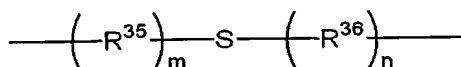
(S-5)



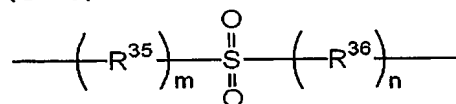
(S-6)



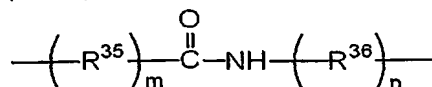
(S-7)



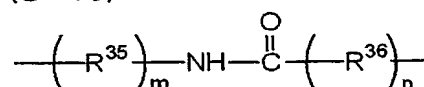
(S-8)



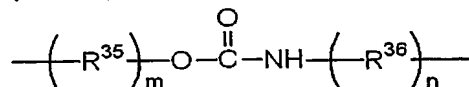
(S-9)



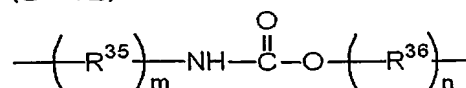
(S-10)



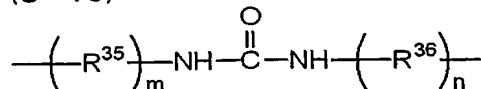
(S-11)



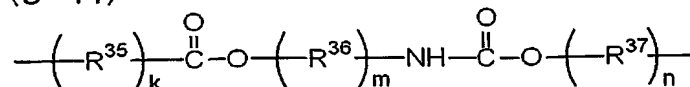
(S-12)



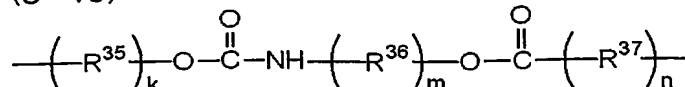
(S-13)



(S-14)



(S-15)



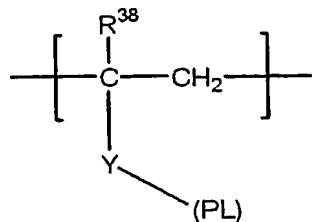
【0020】

ここで、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} はそれぞれ独立してメチレン基または置換もしくは未置換のフェニレン基を示す。 k 、 m および n はそれぞれ独立して 0、1 または 2 である。

【0021】

本発明の燐光発光性高分子における燐光発光性モノマー単位は、燐光発光部位、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基とから構成される。すなわち、典型的には、

【化 9】



(式中、(PL)は燐光発光部位、Yは式(1)におけるXと同様に定義される連結基、 R^{38} は同じく R^{28} と同様に定義される置換基である。)

【0022】

燐光発光性モノマー単位における燐光発光性部位(PL)としては、室温で燐光を発光する化合物の一価基を用いることができるが、遷移金属錯体の一価基が好ましい。すなわち、1個以上の配位子が中心原子Mに配位し、これらの配位子のいずれかが連結基Yに結合する構造であればよい。上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属(M)は、周期律表の第一遷移元素系列すなわち原子番号21のScから30のZnまで、第二遷移元素系列すなわち原子番号39のYから48のCdまで、第三遷移元素系列すなわち原子番号72のHfから80のHgまでのいずれかの金属原子である。これらの遷移金属の中で、Pd、Os、Ir、PtおよびAuが好ましく、特にIrおよびPtが好ましい。

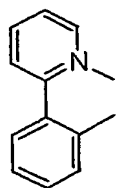
【0023】

また、上記の遷移金属錯体の配位子としては、G.Wilkinson(Ed.), Comprehensive Coordination Chemistry(Plenum Press, 1987)、山本明夫「有機金属化学—基礎と応用—」(裳華房、1982)に記載の配位子などを使用することができる。中でも、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子(フェニルピリジン系配位子、ベンゾチエニルピリジン系配位子、ベンゾキノリン系配位子、キノリノール系配位子、ビピリジル系配位子、ターピリジン系配位子、フェナントロリン系配位子等)、ジケトン配位子(アセチルアセトン配位子、ジピバロイルメタン配位子等)、カルボン酸配位子(酢酸配位子等)、リン配位子(トリフェニルホスフィン系配位子等、亜リン酸エステル系配位子等)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、およびシアノ配位子が好ましい。

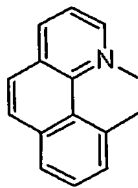
【0024】

上記の遷移金属錯体の配位子の特に好ましい具体例としては、式(L-1)から(L-9)に示す構造のものを挙げることができる。

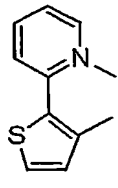
【化10】



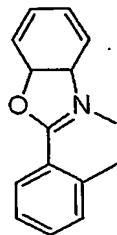
(L-1)



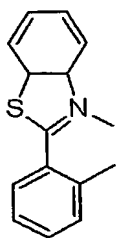
(L-2)



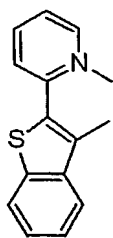
(L-3)



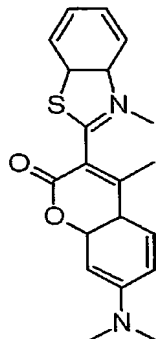
(L-4)



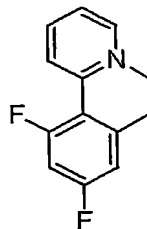
(L-5)



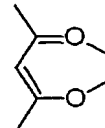
(L-6)



(L-7)



(L-8)



(L-9)

【0025】

1つの遷移金属錯体は複数種類の配位子を含んでいてもよい。更に、上記の遷移金属錯体として二核錯体あるいは多核錯体を使用することもできる。

【0026】

燐光発光性モノマー単位における連結基(Y)は、上記遷移金属錯体(PL)と、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を結合する部分である。この連結基としては、単結合、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (但し、Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基を表す。)、-CO-、または炭素数1~20の2価の有機基(但し、有機基は酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (但し、Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基を表す。))および-CO-からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。)を挙げることができる。連結基に用いられる炭素数1~20の2価の有機基としては、前記式(1)における連結基Xの場合と同様に、式(S-1)から(S-15)に示す構造のものを挙げることができる。

【0027】

式(1)で示されるモノマー単位と、上記燐光発光性モノマー単位からなる共重合体におけるモノマーの配列としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

【0028】

また、本発明の燐光発光性共重合体は、式(1)で示されるモノマー単位と燐光発光性モノマー単位の他に第三のモノマー単位を含んでいてもよい。前記第三のモノマー単位としては、他の燐光発光性のモノマー単位、ホール輸送性のモノマー単位、電子輸送性のモノマー単位、および両極性のモノマー単位のいずれをも用いることが可能であるが、このうち電子輸送性のモノマー単位が特に好ましい。

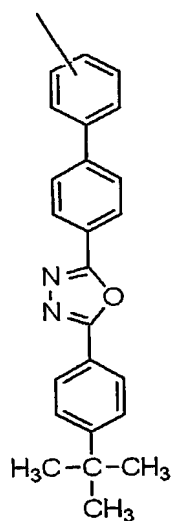
【0029】

前記第三のモノマー単位として使用可能な電子輸送性のモノマー単位は、電子輸送性部位、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基とから構成される。

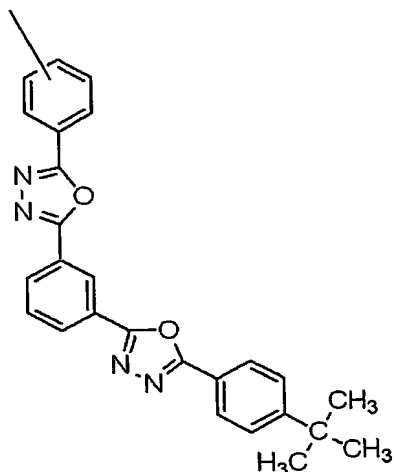
【0030】

電子輸送性のモノマー単位における電子輸送性部位としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、およびキノリノール誘導体金属錯体の一価基などを挙げることができ、具体的な例としては、式(E-1)から(E-5)に示す構造などを挙げることができる。

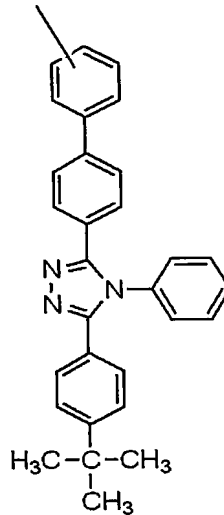
【化11】



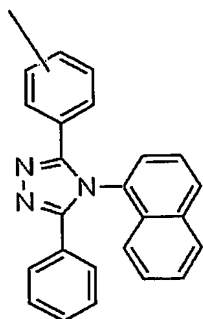
(E-1)



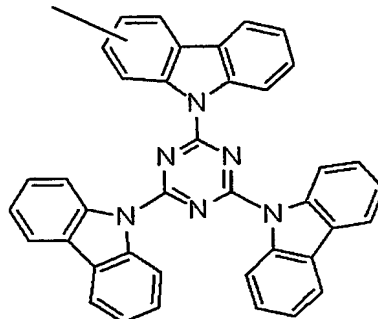
(E-2)



(E-3)



(E-4)



(E-5)

【0031】

電子輸送性モノマー単位における連結基は、上記電子輸送部位と、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を結合する部分である。この連結基としては、単結合、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (但し、Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基を表す。)、-CO-、または炭素数1~20の2価の有機基 (但し、有機基は酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (但し、Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基を表す。)) および-CO-からなる群より選択される原子、もしくは基によって置換されていてもよい。) を挙げることができる。連結基に用いられる炭素数1~20の2価の有機基としては、前記式(1)における連結基Xの場合と同様に、式(S-1)から(S-15)に示す構造のものを挙げることができる。

【0032】

本発明に用いられる高分子の重合度は、5~10,000が好ましく、10~5,000が更に好ましい。

高分子の分子量はその構成モノマーの分子量と重合度によって決まるため、本発明に用いられる高分子の分子量の好適な範囲を一概に定めることは困難である。しいて挙げるならば、本発明に用いられる高分子の分子量は、上記の重合度とは独立して重量平均分子量で1,000~2,000,000が好ましく、5000~1,000,000が更に好ましい。

【0033】

ここで、分子量の測定方法としては、例えば、高分子学会編「高分子化学の基礎」（東京化学同人、1978年）に記載されている方法、即ちGPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）、浸透圧による方法、光散乱法、超遠心法など挙げることができる。

【0034】

本発明の燐光発光性高分子において、燐光発光性モノマー単位の繰返し数を r 、キャリア輸送性モノマー単位の繰返し数（ホール輸送性モノマー単位の繰返し数と電子輸送性モノマー単位の繰返し数の合計）を s としたとき（ r 、 s は1以上の整数）、全体のモノマー単位の繰返し数に対する燐光発光性モノマー単位の繰返し数の割合、すなわち $r/(r+s)$ の値は望ましくは0.0001以上且つ0.2以下である。また、更に望ましくは0.001以上且つ0.1以下である。なお、式（1）のモノマー単位は、一般的にはホール輸送性モノマー単位である。

【0035】

図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1）ホール輸送層／発光層、2）発光層／電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3）ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4）ホール輸送材料、発光材料を含む層、5）発光材料、電子輸送材料を含む層、6）発光材料の単独層、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図1に示した発光層は1層であるが、2つ以上の層が積層されていてもよい。

【0036】

本発明の有機発光素子においては、上記の燐光発光性高分子化合物のみで発光層を形成することができる。また、燐光発光性高分子化合物のキャリア輸送性を補うために他のキャリア輸送性化合物を混合して組成物とし、これで発光層を形成することもできる。即ち、本発明の燐光発光性高分子化合物のホール輸送性を補う場合にはホール輸送性化合物を混合することができ、また電子輸送性を補う場合には電子輸送性化合物を混合することができる。ここで、燐光発光性高分子化合物に混合するキャリア輸送性化合物は低分子化合物および高分子化合物のいずれでもよい。

【0037】

上記の燐光発光性高分子化合物に混合する低分子のホール輸送性化合物としては、TPD（N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-N，N'-ジフェニルベンジジン）、 α -NPD（4，4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル）、m-MTDATA（4，4'，4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン）などのトリフェニルアミン誘導体などを例示することができる。また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合する高分子のホール輸送性化合物としては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などを例示することができる。

【0038】

一方、上記の燐光発光性高分子化合物に混合する低分子の電子輸送性化合物としては、Al（q）₃（トリスアルミニウムキノリノール。qはキノリノールまたはその誘導体を表わす。）などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などを例示することができる。また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合する高分子の電子輸送性化合物としては、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-

1665号公報に開示されているポリPBDなどを例示することができる。

【0039】

また、上記の燐光発光性高分子化合物を成膜して得られる膜の物性等を改良する目的で、燐光発光性高分子化合物の発光特性に直接的には関与しない高分子化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。例えば、得られる膜に柔軟性を付与するためにPMMA（ポリメチルメタクリレート）などを混合することができる。

【0040】

本発明の有機発光素子において、ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD（N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-N，N'-ジフェニルベンジジン）、 α -NPD（4，4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル）、m-MTDATA（4，4'，4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン）などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールなどを例示することができる。また、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物なども使用でき、更にポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレンなどの高分子材料も使用できる。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは特に限定されるものではないが、1nm～5 μ mが好ましく、5nm～1 μ mがより好ましく、10nm～500nmが更に好ましい。

【0041】

本発明の有機発光素子において、電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Al（q）₃（トリスアルミニウムキノリノール）などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などを例示することができる。また、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなども使用できる。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは特に限定されるものではないが、1nm～5 μ mが好ましく、5nm～1 μ mがより好ましく、10nm～500nmが更に好ましい。

【0042】

上記の発光層に用いられる燐光発光性高分子化合物、ホール輸送層に用いられるホール輸送材料および電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、それぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示することができる。

【0043】

上記の発光層、ホール輸送層および電子輸送層法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピコート法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などにより形成することが可能であり、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着法および電子ビーム蒸着法が用いられ、高分子化合物の場合は主にインクジェット法、印刷法、スピコート法が用いられる。

【0044】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられてもよい。これに用いられる材料としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などを例示することができる。

【0045】

本発明の有機発光素子の陽極材料としては、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は1～50 Ω /□

(オーム/スクエア)であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは50～300 nmが好ましい。

【0046】

また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的で陽極バッファ層が挿入されていてもよい。これには銅フタロシアニン、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (PPS) の混合体などを用いることができる。

【0047】

本発明の有機発光素子の陰極材料としては、仕事関数が低いLi、Kなどのアルカリ金属や、Mg、Ca、Baなどのアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入効率の観点から好ましい。また、これらの金属と比較して化学的に安定なAl、MgAg合金、AlLiやAlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などを用いることも望ましい。電子注入効率と化学的安定性とを両立させるためには、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に記載されているように、Cs、Ca、Sr、Baなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の薄層(0.01～10 μm程度)をAl層の下に(陰極側を上側、陽極側を下側とする)挟んでもよい。これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。陰極の厚さは10 nm～1 μmが好ましく、50～500 nmがより好ましい。

【0048】

本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、PMMA(ポリメチルメタクリレート)を始めとする透明プラスチックが使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0049】

以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

<測定装置等>

1) ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR

日本電子(JEOL)製 JNM EX270
270 MHz 溶媒: 重クロロホルム

2) GPC測定(分子量測定)

カラム: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801
溶離液: テトラヒドロフラン(THF)
温度: 40℃
検出器: RI(Shodex RI-71)

3) ICP元素分析

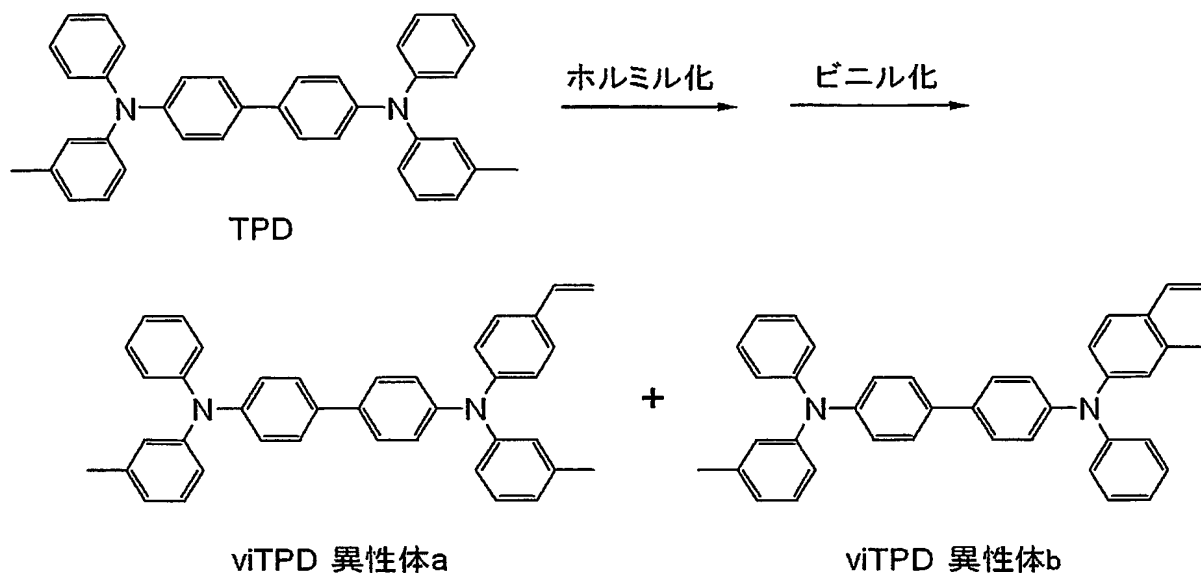
島津製作所製 ICPS 8000

【0050】

実施例1: 重合性化合物 viTPD(1-1)の合成

下記の操作により、TPD(N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン)に重合性基(ビニル基)を結合させた化合物(1-1)(以下、viTPDという。)を合成した。

【化12】

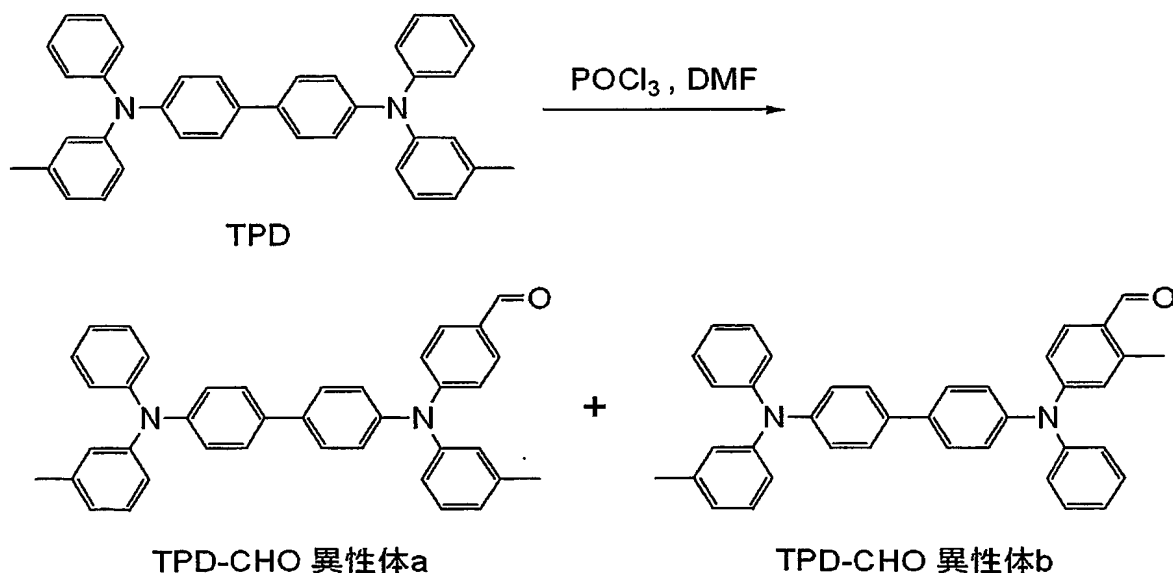


(1-1)

【0051】

(1) TPDのホルミル化

【化13】



(1-2)

【0052】

アルゴン雰囲気下において、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド200mlにオキシ塩化りん11.2mlを加え、30分間攪拌した後、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD)51.7gを加え、80℃で2時間攪拌した。反応後、反応液を1.0M炭酸ナトリウム水溶液2.5Lに滴下し、生じた沈殿をろ取した。この沈殿をジクロロメタン500mlに溶解し、さらに純水500mlを加えた。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒)で精製した。溶媒を留去し、黄色の固体としてTPD-CHO(1-2)を得た。収量21.6g。収率40%。¹H-NMRにより同定を行ったところ2種類の異性体(異性体a、異性体b)の混合物であった。¹H-NMRの積分値より異性体の比率は、異性体a:異性体b=28:72と

見積もられた。

【0053】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , ppm): 10.06 (s, 1H, $-\text{CHO}$ (異性体b)), 9.82 (s, 1H, $-\text{CHO}$ (異性体a)), 7.7–6.8 (m, 25H, ArH (異性体a+異性体b)), 2.54 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (異性体b)), 2.32 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (異性体a)), 2.28 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (異性体a+異性体b))。

【0054】

(2) TPD-CHOのビニル化

アルゴン雰囲気下において、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド7.86gに脱水ベンゼン100mlと脱水THF50mlを加え0℃に冷却し、1.6Mブチリチウムヘキサン溶液13.8mlをシリンジを用いて滴下し、そのまま10分間攪拌し、ホスホラン溶液とした。アルゴン雰囲気下において、TPD-CHO (1-2) 10.89gに脱水ベンゼン100mlを加えた後、先程のホスホラン溶液をシリンジを用いて加えた。室温で2時間攪拌して反応させた後、TLCで反応液を分析したところ、原料であるTPD-CHOがまだ残っていたため、先程のホスホラン溶液と同じ溶液を先程の半分量だけ加え、室温で2時間攪拌した。反応液に純水とジクロロメタンを加え、水層をジクロロメタンで2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶媒) で精製した。ベンゼン溶液より凍結乾燥して目的物を得た。収量8.26g。収率72%。 $^1\text{H-NMR}$ により同定を行ったところ2種類の異性体 (viTPD異性体a、viTPD異性体b) の混合物 (1-1) であった。

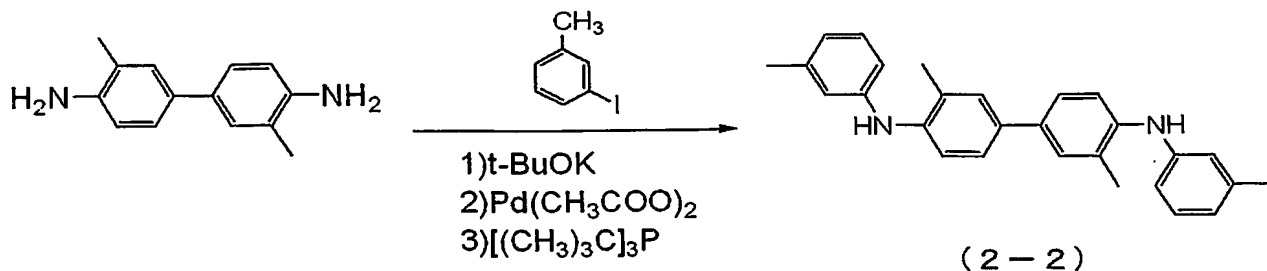
【0055】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5–6.8 (m, 25H (異性体a+異性体b) + 1H (異性体b), ArH (異性体a+異性体b) + $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (異性体b)), 6.67 (dd, 1H, $J=17.4$, 11.2 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (異性体a)), 5.64 (d, 1H, $J=17.8$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis) (異性体a)), 5.58 (d, 1H, $J=17.6$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis) (異性体b)), 5.21 (d, 1H, $J=11.1$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans) (異性体b)), 5.16 (d, 1H, $J=15.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans) (異性体a)), 2.26 (s, 6H, $-\text{CH}_3$ (異性体a+異性体b))。

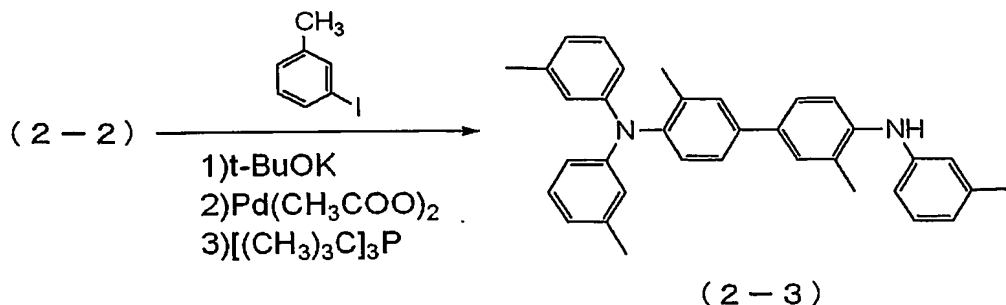
【0056】

実施例2: 重合性化合物 viPMTPD (2-1) の合成

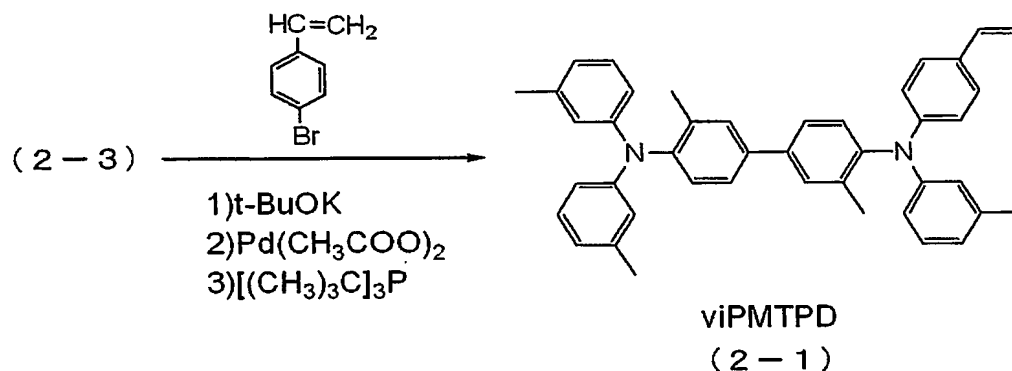
【化14】



【化15】



【化16】



【0057】

(1) 3, 3'-ジメチルベンジジンのジトリル化

アルゴン雰囲気下において、3, 3'-ジメチルベンジジン 5 g、3-ヨードトルエン 11.30 g に脱水キシレン 80 ml を加え、約 50℃ に加熱した。これに、tert-ブトキシカリウム 6.82 g、酢酸パラジウム 230 mg、トリ-tert-ブチルホスフィン 460 mg を順に加え、120℃ で 4 時間攪拌した。室温まで冷却し、反応液に純水 50 ml を加え、酢酸エチルで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸エチル-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。溶媒を留去した後、メタノールから再結晶して 3, 3'-ジメチル-N, N'-ジ-m-トリルベンジジン (2-2) を得た。収量 4.00 g。収率 49%。同定は ¹H-NMR で行った。

【0058】

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, ppm) : 7.42 (d, 2H, J = 1.6 Hz, ArH), 7.36 (dd, 2H, J = 8.2, 2.0 Hz, ArH), 7.28 (d, 2H, J = 8.1 Hz, ArH), 7.16 (t, 2H, J = 8.0 Hz, ArH), 6.81 (m, 4H, ArH), 6.73 (d, 2H, J = 7.6 Hz, ArH), 5.37 (s, 2H, -NH), 2.31 (s, 12H, -CH₃)。

【0059】

(2) 3, 3'-ジメチル-N, N'-ジ-m-トリルベンジジンのトリル化

アルゴン雰囲気下において、3, 3'-ジメチル-N, N'-ジ-m-トリルベンジジン 4.00 g、3-ヨードベンゼン 2.64 g に脱水キシレン 50 ml を加え、約 50℃ に加熱した。これに tert-ブトキシカリウム 1.27 g、酢酸パラジウム 225 mg、トリ-tert-ブチルホスフィン 200 mg を順に加え、120℃ で 4 時間攪拌した。室温まで冷却し、反応液に純水 30 ml を加え、酢酸エチルで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。溶媒を留去した後、ヘキサンから再結晶して 3, 3'-ジメチル-N, N, N'-トリ-m-トリルベンジジン (2-3

)を得た。収量 3.37 g。収率 70%。同定は¹H-NMRで行った。

【0060】

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, ppm): 7.45 (d, 2H, J=2.7 Hz, ArH), 7.43 (d, 2H, J=8.1 Hz, ArH), 7.4-7.0 (m, 6H, ArH), 6.9-6.7 (m, 8H, ArH), 5.40 (s(br), 1H, -NH), 2.32 (s, 6H, -CH₃), 2.25 (s, 6H, -CH₃), 2.08 (s, 3H, -CH₃)。

【0061】

(3) スチリル化

アルゴン雰囲気下において、3, 3'-ジメチル-N, N, N'-トリ-m-トリルベンジジン 1.93 g、tert-ブトキシカリウム 589 mg に脱水トルエン 20 ml を加えた後、4-プロモスチレン 0.58 ml、酢酸パラジウム 9.0 mg、トリ-tert-ブチルホスフィン 28.3 mg を順に加え、3.5 時間攪拌しながら還流した。室温まで冷却し、純水 20 ml と酢酸エチル 20 ml を加え、水層をさらにジクロロメタンで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。溶媒を留去し、ベンゼンより凍結乾燥して白色の固体として viPMTPD (2-1) を得た。収量 1.66 g。収率 71%。同定は¹H-NMRで行った。

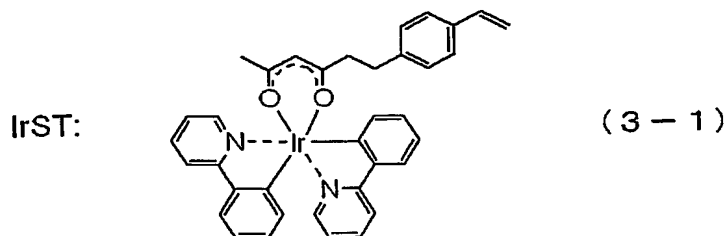
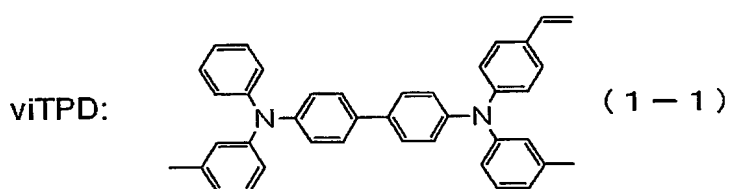
【0062】

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, ppm): 7.5-6.7 (m, 22H, ArH), 6.65 (dd, 1H, J=17.4, 10.9 Hz, -CH=CH₂), 5.61 (d, 1H, J=17.6 Hz, -CH=CH₂(cis)), 5.12 (d, 1H, J=11.1 Hz, -CH=CH₂(trans)), 2.25 (s, 9H, -CH₃), 2.08 (s, 6H, -CH₃)。

【0063】

実施例 3：共重合体 poly-(viTPD-co-IrST) の合成

【化 17】



【0064】

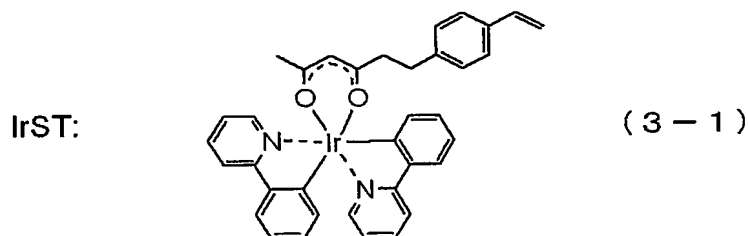
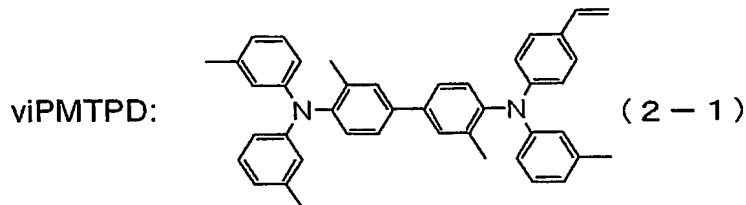
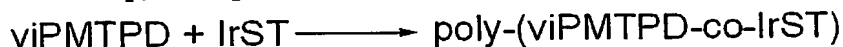
密閉容器に実施例 1 で作成した viTPD (1-1) 920 mg および IrST (3-1、特開 2003-113246 に記載されている方法に準じて合成した。) 80 mg を入れ、脱水トルエン 9.0 ml を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) の 0.1 M トルエン溶液 181 μl を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、60 °C で 72 時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン 300 ml 中に滴下して沈殿を生じさ

せた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viTPD-co-IrST) 750 mgを得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より数平均分子量(Mn) 19700、重量平均分子量(Mw) 50300、分子量分布指数(Mw/Mn) 2.55と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.5 wt%であった。これより、共重合体の共重合比はviTPD:IrST=94.4:5.6(重量比)と見積もられた。

【0065】

実施例4: 共重合体poly-(viPMTPD-co-IrST)の合成

【化18】



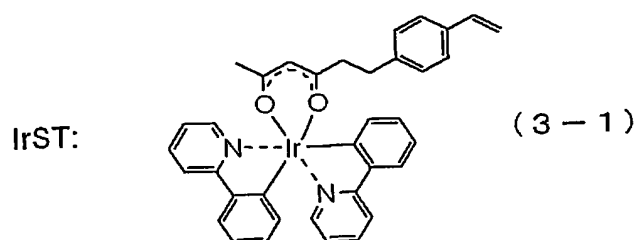
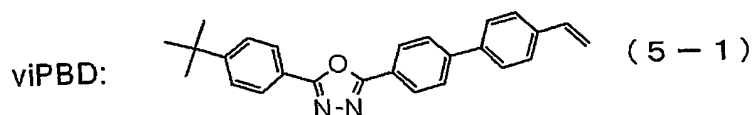
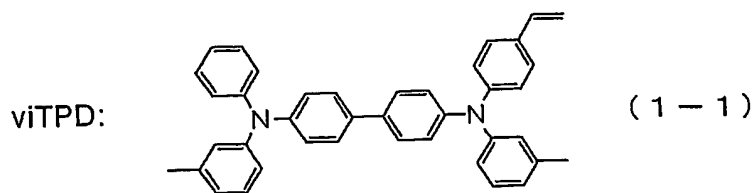
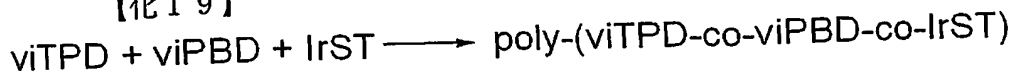
【0066】

密閉容器に実施例2で作成したviPMTPD (2-1) 920 mgおよびIrST (3-1) 80 mgを入れ、脱水トルエン8.4 mlを加えた後、V-601(和光純薬工業製)の0.1 Mトルエン溶液169 μlを加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で72時間撹拌した。反応後、反応液をアセトン300 ml中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viPMTPD-co-IrST) 812 mgを得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より数平均分子量(Mn) 24300、重量平均分子量(Mw) 59400、分子量分布指数(Mw/Mn) 2.44と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.6 wt%であった。これより、共重合体の共重合比はviPMTPD:IrST=94.0:6.0(重量比)と見積もられた。

【0067】

実施例5: 共重合体poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST)の合成

【化 19】



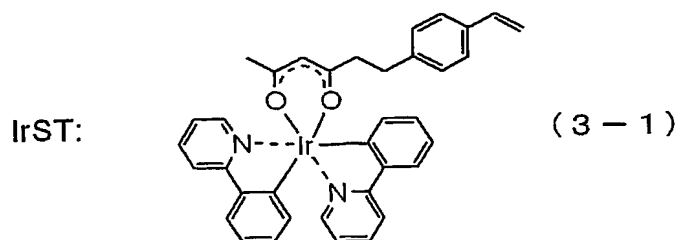
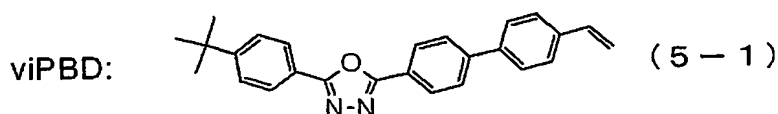
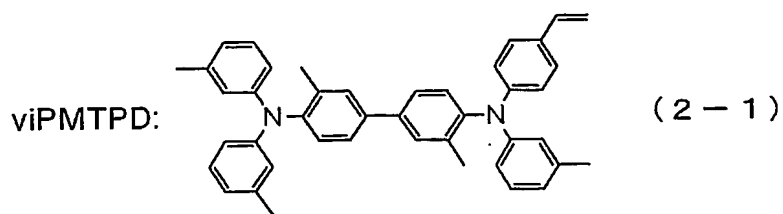
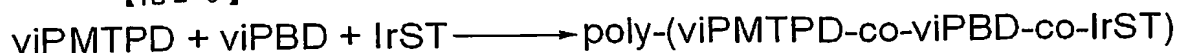
【0068】

密閉容器に viTPD (1-1) 460mg、viPBD (式 (5-1)、特開平10-1665に記載されている方法に準じて合成した。) 460mg、IrST (3-1) 80mgを入れ、脱水トルエン10.8mlを加えた後、V-601 (和光純薬工業製) の0.1Mトルエン溶液217 μ lを加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で96時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン300ml中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST) 789mgを得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より数平均分子量 (Mn) 21400、重量平均分子量 (Mw) 46600、分子量分布指数 (Mw/Mn) 2.17と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.5wt%であった。これと¹³C-NMR測定より、共重合体の共重合比はviTPD:viPBD:IrST=43.1:51.3:5.6 (重量比) と見積もられた。

【0069】

実施例6: 共重合体poly-(viPMTDP-co-viPBD-co-IrST) の合成

【化 20】



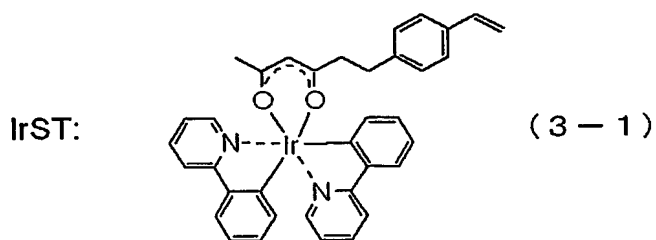
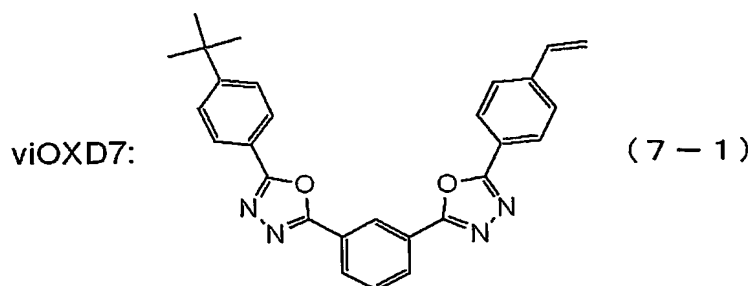
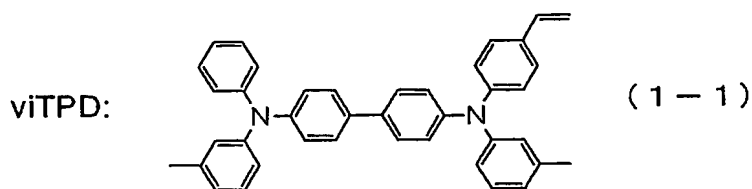
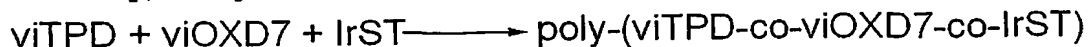
【0070】

密閉容器に viPMTPD (2-1) 460mg、viPBD (5-1) 460mg、IrST (3-1) 80mg を入れ、脱水トルエン 10.5ml を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) の 0.1M トルエン溶液 211 μ l を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃ で 96 時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン 300ml 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を 2 回繰り返して精製した後、50℃ で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体として poly-(viPMTPD-co-viPBD-co-IrST) 810mg を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算の GPC 測定より数平均分子量 (Mn) 26600、重量平均分子量 (Mw) 62200、分子量分布指数 (Mw/Mn) 2.34 と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量は ICP 元素分析より 1.5wt% であった。これと ¹³C-NMR 測定の結果より、共重合体の共重合比は viPMTPD:viPBD:IrST = 44.2:50.2:5.6 (重量比) と見積もられた。

【0071】

実施例 7: 共重合体 poly-(viTPD-co-viOXD7-co-IrST) の合成

【化 21】



【0072】

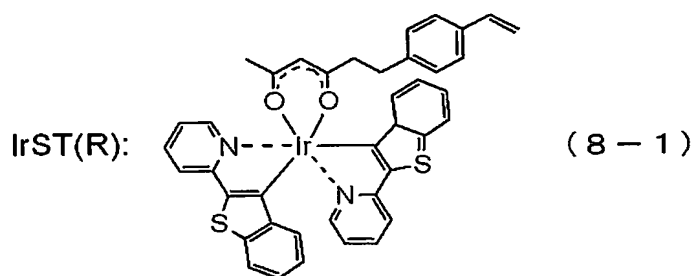
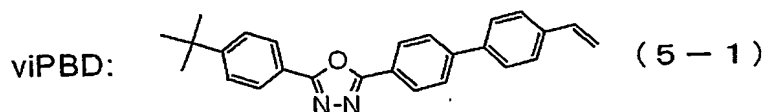
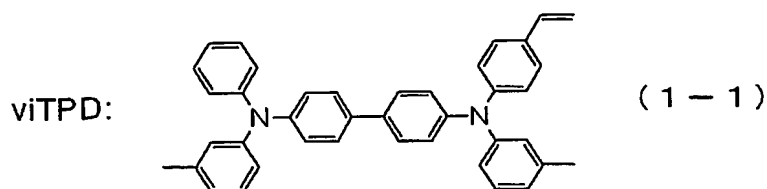
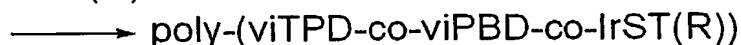
密閉容器に viTPD (1-1) 460mg、viOXD7 (7-1) 460mg、IrST (3-1) 80mg を入れ、脱水トルエン 11.7ml を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) の 0.1M トルエン溶液 235 μ l を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃ で 96 時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン 300ml 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を 2 回繰り返して精製した後、50℃ で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体として poly-(viTPD-co-viOXD7-co-IrST) 750mg を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算の GPC 測定より数平均分子量 (Mn) 19700、重量平均分子量 (Mw) 67300、分子量分布指数 (Mw/Mn) 3.42 と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量は ICP 元素分析より 1.5wt% であった。これと ^{13}C -NMR 測定より、共重合体の共重合比は viTPD : viOXD7 : IrST = 46.4 : 48.0 : 5.6 (重量比) と見積もられた。

【0073】

実施例 8 : 共重合体 poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST (R)) の合成

【化 2 2】

viTPD + viPBD + IrST(R)



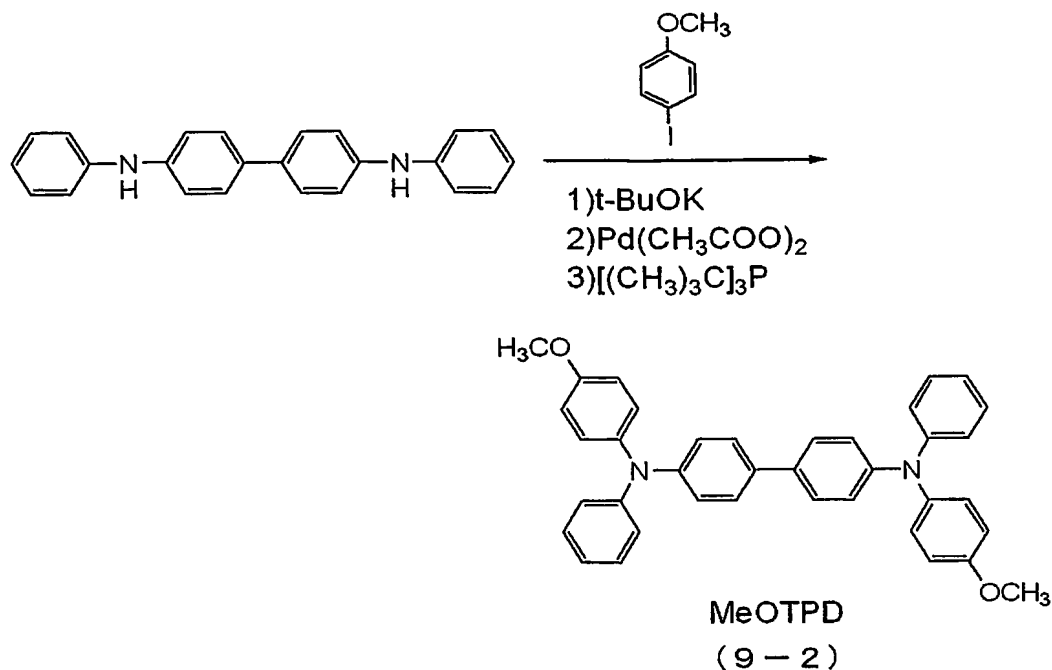
【0074】

密閉容器に viTPD (1-1) 460mg、viPBD (5-1) 460mg、IrST(R) (式 (8-1)、特開平 2003-147021 に記載されている方法に準じて合成した。) 80mg を入れ、脱水トルエン 10.8ml を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) の 0.1M トルエン溶液 215 μ l を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃ で 96 時間撹拌した。反応後、反応液をアセトン 300ml 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を 2 回繰り返して精製した後、50℃ で一晩真空乾燥し、薄赤色の固体として poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST(R)) 773mg を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算の GPC 測定より数平均分子量 (Mn) 22100、重量平均分子量 (Mw) 50100、分子量分布指数 (Mw/Mn) 2.27 と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量は ICP 元素分析より 1.6wt% であった。これと ¹³C-NMR 測定より、共重合体の共重合比は viTPD:viPBD:IrST(R) = 42.9:50.2:6.9 (重量比) と見積もられた。

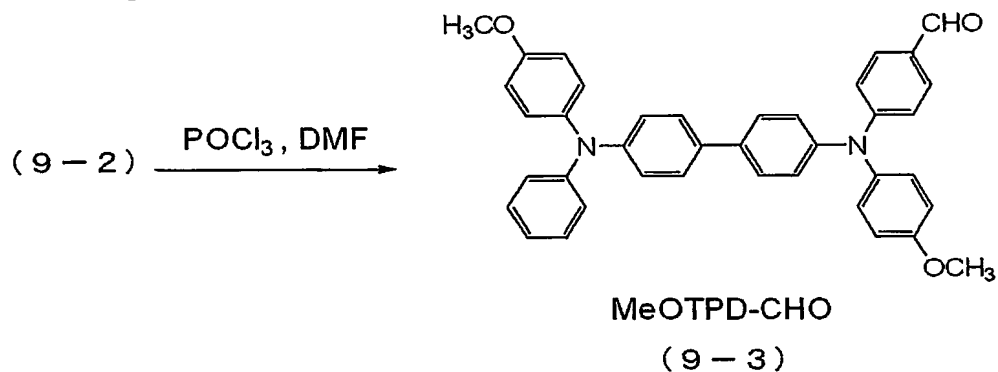
【0075】

実施例 9: 重合性化合物 viMeOTPD (9-1) の合成

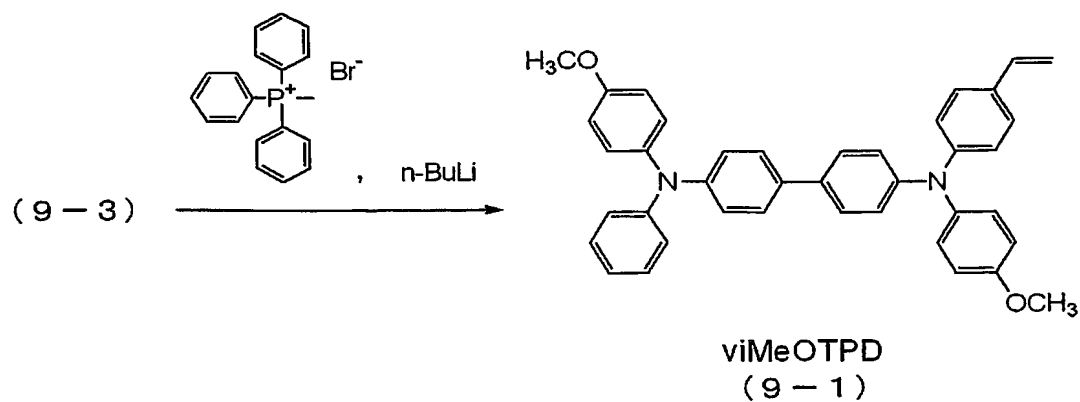
【化 2 3】



【化 2 4】



【化 2 5】



【0076】

(1) N, N'-ジフェニルベンジジンのビスメトキシフェニル化
 アルゴン雰囲気下において、N, N'-ジフェニルベンジジン 11.30 g、4-メトキシアニソール 17.30 g に脱水トルエン 160 ml を加え、約 50℃ に加熱した。これ

に、tert-ブトキシカリウム9.05g、酢酸パラジウム302mg、トリ-tert-ブチルホスフィン816mgを順に加え、4時間攪拌しながら還流した。室温まで冷却し、反応液に純水100mlを加え、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒）で精製した。溶媒を留去した後、ヘキサンから再結晶してMeOTPD（9-2）を得た。収量11.98g。収率65%。同定は¹H-NMRで行った。

【0077】

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 7.40 (d, 4H, J=8.6 Hz, ArH), 7.21 (d, 4H, J=7.3 Hz, ArH), 7.2-7.0 (m, 12H, ArH), 6.95 (t, 2H, J=7.4, ArH), 6.85 (d, 4H, J=8.9 Hz, ArH), 3.81 (s, 6H, -OCH₃)。

【0078】**(2) MeOTPDのホルミル化**

アルゴン雰囲気下において、脱水N,N-ジメチルホルムアミド20mlにオキシ塩化りん1.12mlを加え、30分間攪拌した後、MeOTPD5.49gを加え、80℃で2時間攪拌した。反応後、反応液を1.0M炭酸ナトリウム水溶液250mlに滴下し、生じた沈殿をろ取した。この沈殿をジクロロメタン50mlに溶解し、さらに純水50mlを加えた。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒）で精製した。溶媒を留去し、黄色の固体としてMeOTPD-CHO（9-3）を得た。収量2.65g。収率46%。同定は¹H-NMRで行った。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 10.08 (s, 1H, -CHO), 7.7-6.8 (m, 25H, ArH), 3.85 (s, 6H, -OCH₃)。

【0079】**(3) MeOTPD-CHOのビニル化**

アルゴン雰囲気下において、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド2.14gに脱水ベンゼン20mlと脱水THF10mlを加え0℃に冷却し、1.6Mブチルリチウムヘキサン溶液3.75mlをシリンジを用いて滴下し、そのまま10分間攪拌し、ホスホラン溶液とした。アルゴン雰囲気下において、MeOTPD-CHO2.31gに脱水ベンゼン20mlを加えた後、先程のホスホラン溶液をシリンジを用いて加えた。室温で2時間攪拌した後、反応液に純水20mlとジクロロメタンを加え、水層をジクロロメタンで2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。ベンゼン溶液より凍結乾燥してviMeOTPDを得た。収量1.72g。収率75%。同定は¹H-NMRで行った。

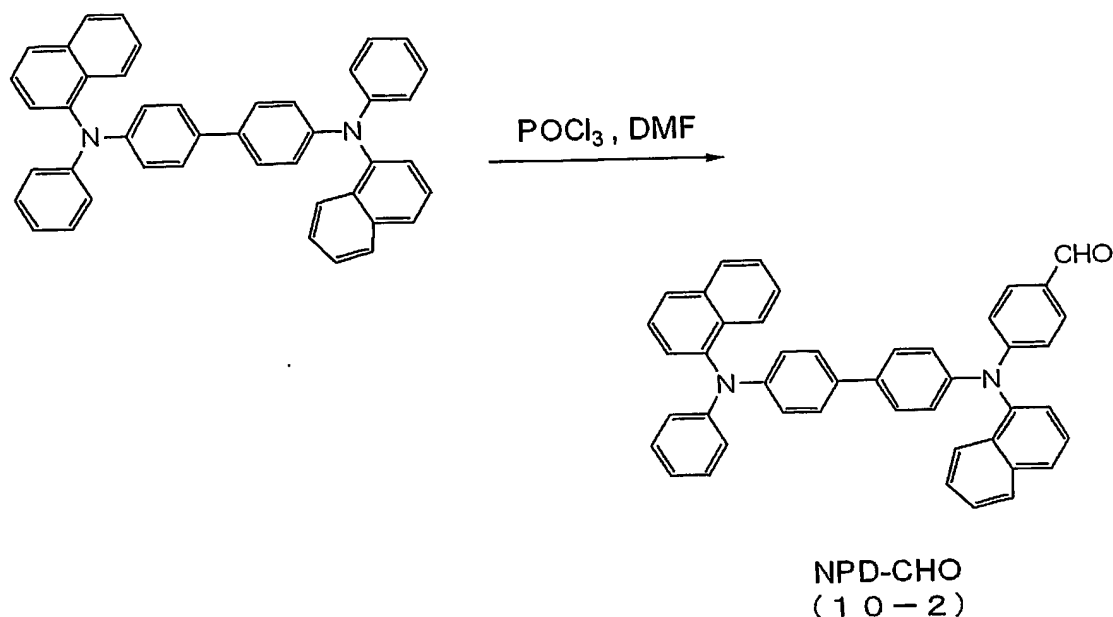
【0080】

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 7.5-6.8 (m, 25H, ArH), 6.65 (dd, 1H, J=17.6, 10.9 Hz, -CH=CH₂), 5.62 (d, 1H, J=17.3 Hz, -CH=CH₂ (cis)), 5.12 (d, 1H, J=11.1 Hz, -CH=CH₂ (trans)), 3.80 (s, 6H, -OCH₃)。

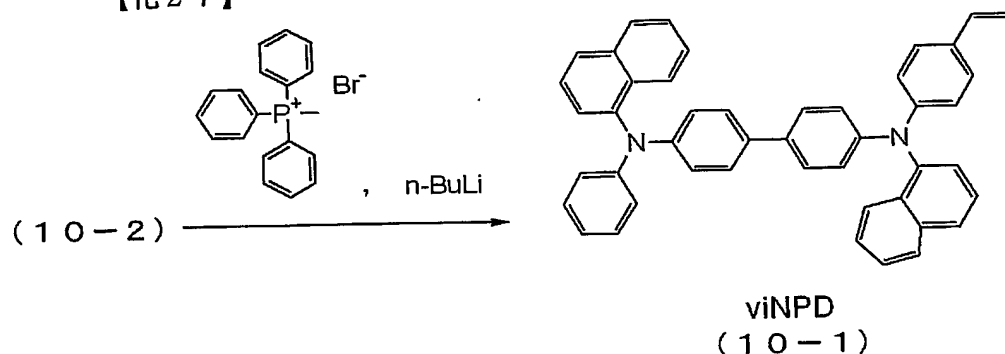
【0081】

実施例10：重合性化合物viNPD（10-1）の合成

【化26】



【化27】



【0082】

(1) 4, 4'-ビス (N-ナフチル-N-フェニル-アミノ) ビフェニルのホルミル化
アルゴン雰囲気下において、脱水N, N-ジメチルホルムアミド40mlにオキシ塩化りん2.24mlを加え、30分間攪拌した後、4, 4'-ビス (N-ナフチル-N-フェニル-アミノ) ビフェニル11.77gを加え、80℃で2時間攪拌した。反応後、反応液を1.0M炭酸ナトリウム水溶液500mlに滴下し、生じた沈殿をろ取した。この沈殿をジクロロメタン100mlに溶解し、さらに純水100mlを加えた。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒) で精製した。溶媒を留去し、黄色の固体としてNPD-CHO (10-2) を得た。収量3.21g。収率26%。同定は¹H-NMRで行った。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, ppm): 9.90 (s, 1H, -CHO), 7.8-6.8 (m, 31H, ArH)。

【0083】

(2) NPD-CHOのビニル化

アルゴン雰囲気下において、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド2.68gに脱水ベンゼン20mlと脱水THF10mlを加え0℃に冷却し、1.6Mブチリチウムヘキサン溶液4.69mlをシリンジを用いて滴下し、そのまま10分間攪拌し、ホスホラン溶液とした。アルゴン雰囲気下において、NPD-CHO3.08gに脱水ベンゼン

ン 20 ml を加えた後、先程のホスホラン溶液をシリンジを用いて加えた。室温で 2 時間攪拌した後、反応液に純水 20 ml とジクロロメタンを加え、水層をジクロロメタンで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。ベンゼン溶液より凍結乾燥して viNPD (10-1) を得た。収量 2.43 g。収率 79 %。同定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。

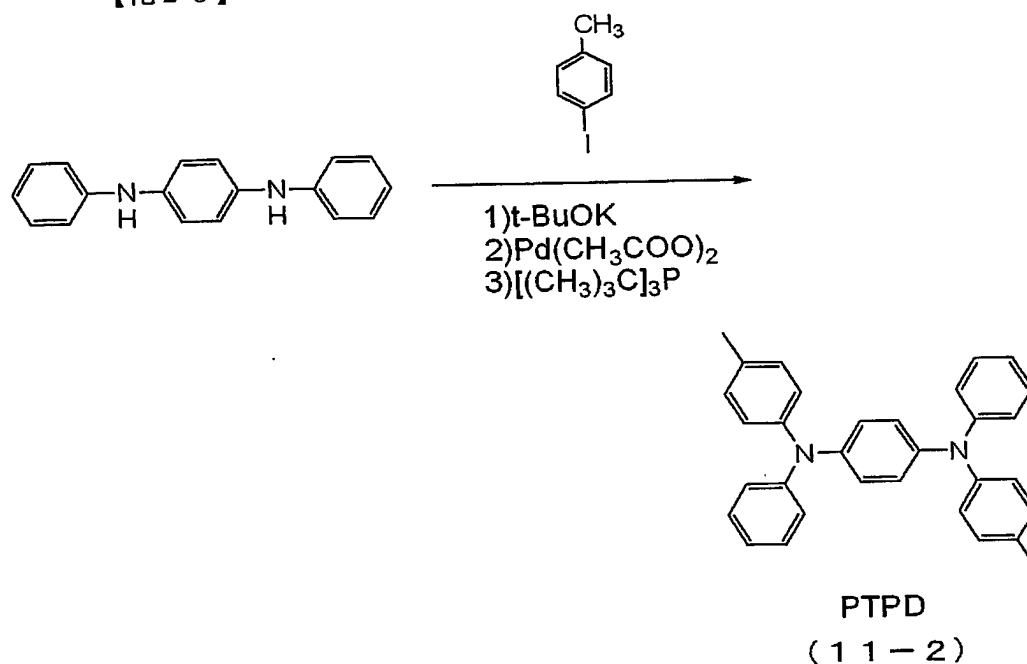
【0084】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , ppm) : 7.8-6.8 (m, 31H, ArH), 6.68 (dd, 1H, $J=17.4, 10.9\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.63 (d, 1H, $J=17.6\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis)), 5.15 (d, 1H, $J=11.1\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans))。

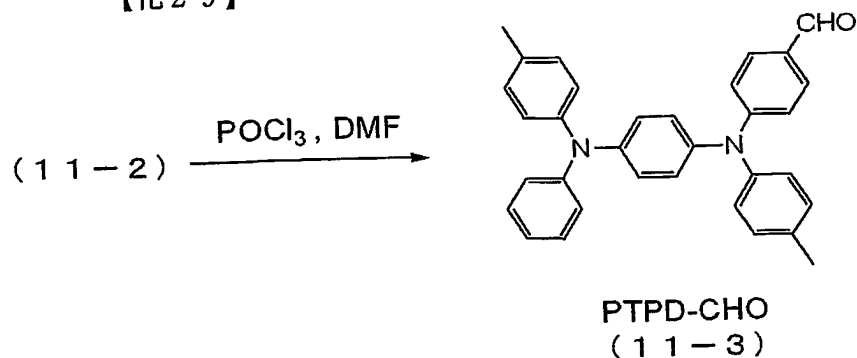
【0085】

実施例 11：重合性化合物 viPTPD (11-1) の合成

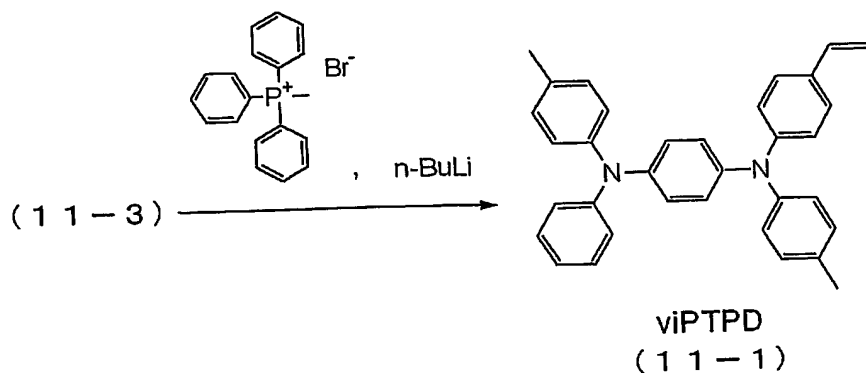
【化 28】



【化 29】



【化30】



【0086】

(1) N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミンのジトリル化

アルゴン雰囲気下において、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン 5.21 g、4-ヨードトルエン 9.59 g に脱水トルエン 100 ml を加え、約 50℃ に加熱した。これに tert-ブトキシカリウム 5.39 g、酢酸パラジウム 90 mg、トリ-tert-ブチルホスフィン 243 mg を順に加え、4 時間攪拌しながら還流した。室温まで冷却し、反応液に純水 50 ml を加え、酢酸エチルで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン-ヘキサン混合溶液）で精製した。溶媒を留去した後、ヘキサンから再結晶して PTPD (11-2) を得た。収量 6.43 g。収率 73%。同定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8 (m, 22H, ArH), 2.25 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)。

【0087】

(2) PTPD のホルミル化

アルゴン雰囲気下において、脱水 N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml にオキシ塩化りん 1.12 ml を加え、30 分間攪拌した後、PTPD 4.41 g を加え、80℃ で 2 時間攪拌した。反応後、反応液を 1.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 250 ml に滴下し、生じた沈殿をろ取した。この沈殿をジクロロメタン 50 ml に溶解し、さらに純水 50 ml を加えた。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒）で精製した。溶媒を留去し、黄色の固体として PTPD-CHO (11-3) を得た。収量 2.06 g。収率 44%。同定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , ppm): 9.99 (s, 1H, $-\text{CHO}$), 7.7-6.8 (m, 21H, ArH), 2.28 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)。

【0088】

(3) PTPD-CHO のビニル化

アルゴン雰囲気下において、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 2.14 g に脱水ベンゼン 20 ml と脱水 THF 10 ml を加え 0℃ に冷却し、1.6 M ブチリチウムヘキサン溶液 3.75 ml をシリンジを用いて滴下し、そのまま 10 分間攪拌し、ホスホラン溶液とした。アルゴン雰囲気下において、PTPD-CHO 1.87 g に脱水ベンゼン 20 ml を加えた後、先程のホスホラン溶液をシリンジを用いて加えた。室温で 2 時間攪拌した後、反応液に純水 20 ml とジクロロメタンを加え、水層をジクロロメタンで 2 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶媒）で精製した。ベンゼン溶液より凍結乾燥して viPTPD (11-1) を得た。収量 1.46 g。収率 78%。同定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。

【0089】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.9 (m, 21H, ArH), 6.66 (dd, 1H, $J=17.6, 11.1\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.62 (d, 1H, $J=17.3\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis)), 5.14 (d, 1H, $J=10.8\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans))。

【0090】

比較例1: 共重合体 polymer (VCz-co-viPBD-co-IrST) の合成
密閉容器にN-ビニルカルバゾール (VCz) 460mg、viPBD (5-1) 460mg、IrST (3-1) 80mgを入れ、脱水トルエン5.60mlを加えた後、V-601 (低VOC型ラジカル開始剤、和光純薬工業製) の0.1Mトルエン溶液3.70mlを加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で72時間攪拌した。反応後、反応液をメタノール500ml中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体として polymer (VCz-co-viPBD-co-IrST) 953mgを得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より数平均分子量 (M_n) 4700、重量平均分子量 (M_w) 12500、分子量分布指数 (M_w/M_n) 2.64と見積もられた。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.9wt%であった。これより、共重合体の共重合比はVCz:viPBD:IrST=45.7:47.2:7.1 (重量比) と見積もられた。

【0091】

実施例12: 有機発光素子の製作とEL発光特性評価

25mm角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4mmの2本のITO電極がストライプ状に形成されたITO (酸化インジウム錫) 付き基板 (ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.) を用いて有機発光素子を作製した。はじめに、上記ITO付き基板のITO (陽極) 上に、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸 (バイエル社製、商品名「バイترونP」) をスピンコート法により、回転数3500rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50nmであった。

【0092】

次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。すなわち、実施例3で合成した polymer (viTPD-co-IrST) 45mgと、特開平10-1665号公報に記載の方法で合成した polymer-vinylPBD 45mgをトルエン (和光純薬工業製、特級) 2910mgに溶解し、得られた溶液を孔径0.2 μm のフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液のフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温 (25℃) にて30分間乾燥することにより、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約100nmであった。次に発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、セシウムを蒸着速度0.01nm/sで2nmの厚さに蒸着し (セシウム源としては、サエスゲッターズ社製アルカリ金属ディスペンサーを使用)、続いて、陰極としてアルミニウムを蒸着速度1nm/sで250nmの厚さに蒸着し、素子1を作製した。尚、セシウムとアルミニウムの層は、陽極の延在方向に対して直交する2本の幅3mmのストライプ状に形成し、1枚のガラス基板当たり、縦4mm×横3mmの有機発光素子を4個作製した。

【0093】

(株) アドバンテスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143を用いて上記有機EL素子に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を (株) トプコン社製 輝度計 BM-8を用いて測定した。その結果得られた、発光開始電圧、最高輝度、および100cd/m²点灯時の外部量子効率を表2に示す (各値は1枚の基板に形成された素子4個の平均値)。

【0094】

素子1に対して、表1に記載するように、実施例4~8、比較例1で合成した発光材料

およびその他の材料を変更した以外は、素子1と同様にして素子2～7を作製した。これらの素子についても素子1と同様にEL発光特性の評価を行った結果を表2に示す。

【0095】

【表1】

素子No.	発光材料	その他の材料
1 (実施例3)	poly-(viTPD-co-LiST) 45mg	poly-viPBD 45mg
2 (実施例4)	poly-(viPMTPD-co-LiST) 45mg	poly-viPBD 45mg
3 (実施例5)	poly-(viTPD-co-viPBD-co-LiST) 90mg	なし
4 (実施例6)	poly-(viPMTPD-co-viPBD-co-LiST) 90mg	なし
5 (実施例7)	poly-(viTPD-co-viOXD7-co-LiST) 90mg	なし
6 (実施例8)	poly-(viTPD-co-viPBD-co-LiST(R)) 90mg	なし
7 (比較例1)	poly-(VCz-co-viPBD-co-LiST) 90mg	なし

【0096】

【表2】

素子No.	発光開始電圧 [V]	最高輝度 [cd/m ²]	外部量子効率 [%]
1 (実施例3)	2.5	32500	8.7
2 (実施例4)	2.5	36800	9.8
3 (実施例5)	2.6	29100	7.6
4 (実施例6)	2.6	33400	8.3
5 (実施例7)	3.3	8900	3.2
6 (実施例8)	3.5	13100	3.0
7 (比較例1)	3.6	7800	2.7

【0097】

表1、2より、比較例であるホール輸送部位にビニルカルバゾールを用いた燐光発光性高分子を使用した発光素子に較べて、本発明のホール輸送部位にトリフェニルアミン構造を用いた燐光発光性高分子を使用した発光素子で、発光開始電圧が低く、最高輝度が高く、外部量子効率が高いことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の燐光性高分子化合物を用いることにより、低電圧で高発光効率を得られ、大面積化および量産化に適した燐光発光性高分子材料およびこれを用いた有機発光素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】 本発明の実施態様の一例における有機発光素子の断面図の例である。

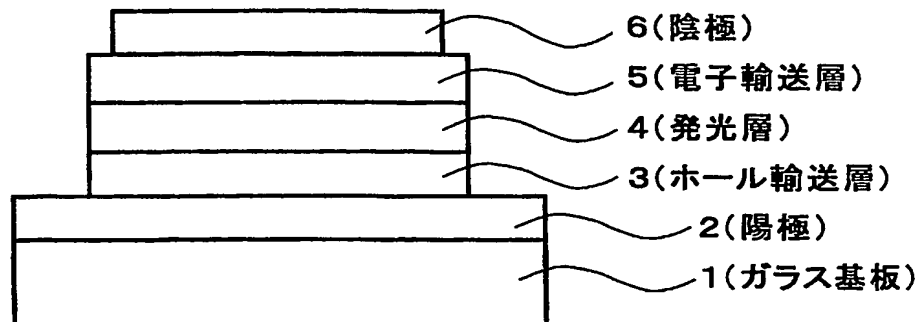
【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 陰極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電圧で高発光効率を得られ、大面積化および量産化に適した燐光発光性高分子材料およびこれを用いた有機発光素子を提供すること。

【解決手段】 トリフェニルアミン構造を含むホール輸送性モノマー単位と燐光発光性モノマー単位を含むことを特徴とする燐光発光性高分子化合物。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-306711
受付番号	50301436401
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第二ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 3 - 3 0 6 7 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.